

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337616

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl.

C08F 12/22  
C08F220/06  
G03F 7/004  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 08-090203

(22)Date of filing : 19.03.1996

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72)Inventor : WATANABE OSAMU  
TAKEDA YOSHIFUMI  
TSUCHIYA JUNJI  
ISHIHARA TOSHINOBU

(30)Priority

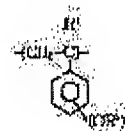
Priority number : 07111189 Priority date : 12.04.1995 Priority country : JP

(54) POLYMER COMPOUND AND CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST MATERIAL

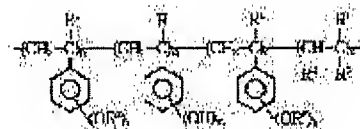
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer compound which can give a chemically amplified positive resist material higher in sensitivity, resolution, the latitude of exposure and process suitability than a conventional resist material by specifying its structure.

CONSTITUTION: This polymer compound comprises repeating units represented by formula I (wherein R1 is H or methyl; R2s are H or acid-unstable groups, provided at least one of them is H and at least another of them is an acid-unstable group); and n is 2 or 3) or is represented by formula II (wherein R3 is an acid-unstable group; R4 is H; and R5 is COOX (wherein X is H, an acid-unstable group or a group of formula III (wherein R6 is H or a 1-6 C alkyl), provided that R4 and R5 may be combined with each other to form a group of formula IV); m and k are each 1-3;  $0 < (p+q)/(p+q+r+s) \leq 1$ ) or formula V (wherein R7 is an acid-unstable group;  $0 < (t+q)/(t+q+r+s) \leq 0.7$ ) and has a weight-average molecular weight of 3,000-300,000. An acid generator, etc., are added to this compound to obtain a chemically amplified positive resist material.



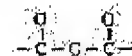
I



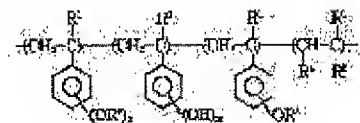
II



III



IV



V

(19) 日本国特許庁 ( J P )

## (12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337616

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 24 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 12/22	M J Y		C 0 8 F 12/22	M J Y
220/06	M L Q	7824-4 J	220/06	M L Q
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 38 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-90203

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 3 月 19 日

(31) 優先権主張番号 特願平7-111189

(32) 優先日 平 7 (1995) 4 月 12 日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 竹田 好文

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 土谷 純司

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

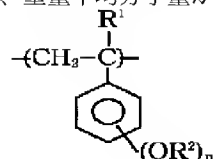
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物及び化学増幅ポジ型レジスト材料

(57) 【要約】

【解決手段】 下記一般式 (1) で示される 1 種又は 2 種以上の繰り返し単位を有し、重量平均分子量が 3, 0



(但し、式中 R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup> は水素原子又は酸不安定基で、少なくとも 1 つは水素原子、少なくとも 1 つは酸不安定基である。n は 2 又は 3 である。)

【効果】 本発明の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。

00~300, 000であることを特徴とする高分子化合物。

【化 1】

… (1)

また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、これらの特性より、特に K r F エキシマレーザの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できるもので、超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適である。

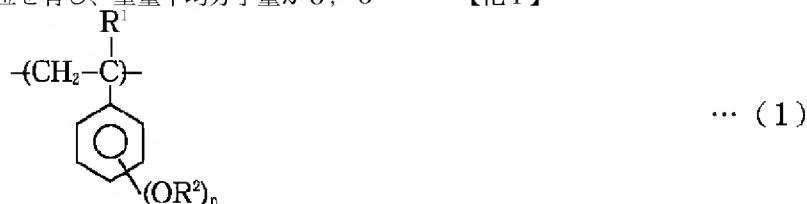
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）で示される1種又は2種以上の繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000～300,000であることを特徴とする高分子化合物。

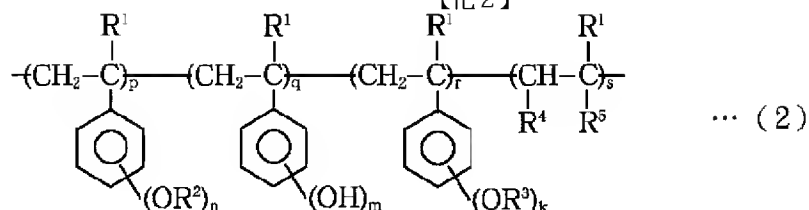
【化1】



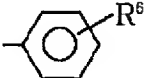
（但し、式中R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は水素原子又は酸不安定基で、少なくとも1つは水素原子、少なくとも1つは酸不安定基である。nは2又は3である。）

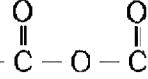
【請求項2】 下記一般式（2）で示され、重量平均分子量が3,000～300,000であることを特徴とする高分子化合物。

【化2】



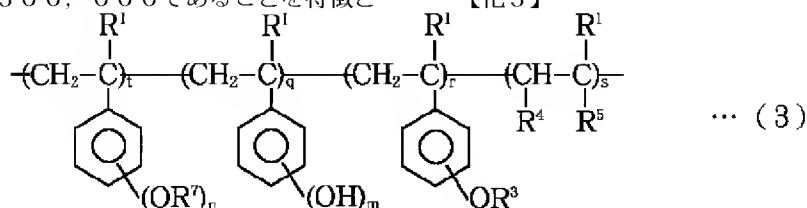
（但し、式中R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは水素原子、少なくとも1つは酸不安定基であり、R<sup>3</sup>は酸不安定基である。R<sup>4</sup>は水素原子、R<sup>5</sup>は-COOX基（Xは水素

原子又は酸不安定基）又は （R<sup>6</sup>は水素原子又は炭素数1～6のア

ルキル基）であり、又はR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は互いに結合して  となっていてよい。また、上記各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成されていてもよい。nは2又は3であり、m及びkはそれぞれ1、2又は3である。p、qは正数、r、sは0又は正数であり、0 < (p+q) / (p+q+r+s) ≤ 1を満足する。p+q+r+sは上記重量平均分子量とする数である。）

【請求項3】 下記一般式（3）で示され、重量平均分子量が3,000～300,000であることを特徴とする高分子化合物。

【化3】



（但し、式中R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は上記と同様の意味を示し、R<sup>7</sup>は酸不安定基を示す。また、各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成されてい

てもよい。n、mは上記と同様の意味を示し、t、qは正数、r、sは0又は正数であり、0 < (t+q) / (t+q+r+s) ≤ 0.7を満足する。t+q+r+sは

上記重量平均分子量とする数である。)

【請求項 4】 分子量分布が 1.0～1.5 の単分散ポリマーである請求項 1、2 又は 3 記載の高分子化合物。

【請求項 5】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が 100～1,000 で、かつ分子内にフェノール性水酸基を 2 つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 10～100 % の割合で置換した化合物

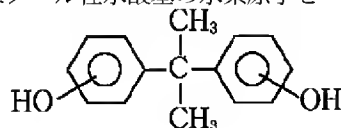
を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 7】 (A) 有機溶剤

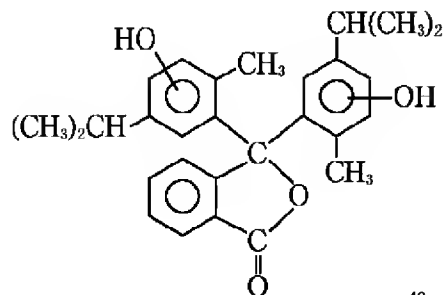
(B) ベース樹脂として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

(E) 溶解制御剤として重量平均分子量が 1,000 を超え 3,000 以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を



… (4)



… (5)

【化 5】

酸不安定基により全体として平均 0 % を超え 60 % 以下の割合で部分置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 8】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が 100～1,000 で、かつ分子内にフェノール性水酸基を 2 つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 10～100 % の割合で置換した化合物

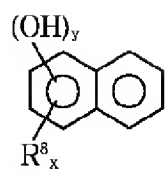
(E) 別の溶解制御剤として重量平均分子量が 1,000 を超え 3,000 以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均 0 % を超え 60 % 以下の割合で部分置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 9】 (D) 成分の溶解制御剤が下記式 (4)～(14) で示されるフェノール性水酸基を有する化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により置換したものである請求項 6 又は 8 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

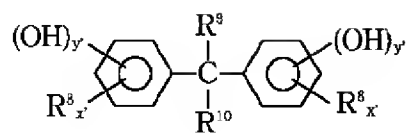
【化 4】

5

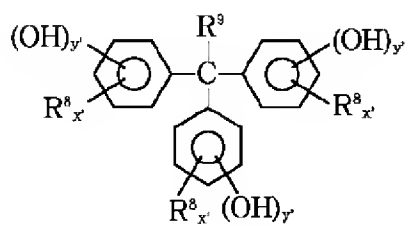


6

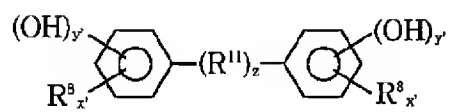
... (6)



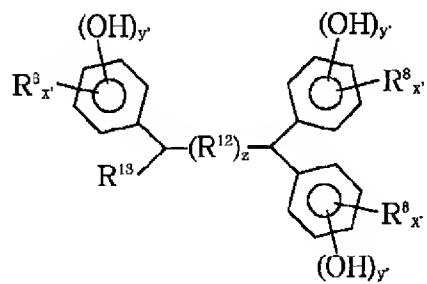
... (7)



... (8)

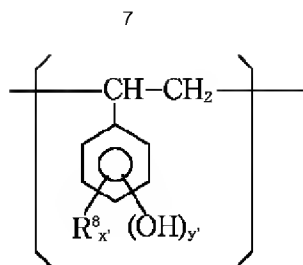


... (9)

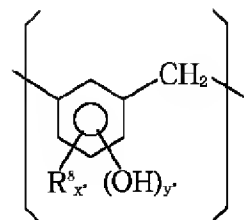


... (10)

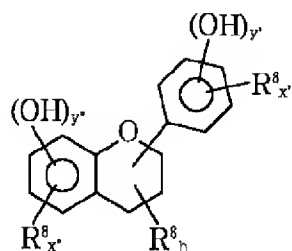
【化6】



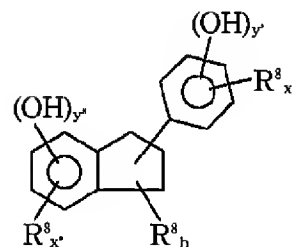
... (11)



... (12)



... (13)



... (14)

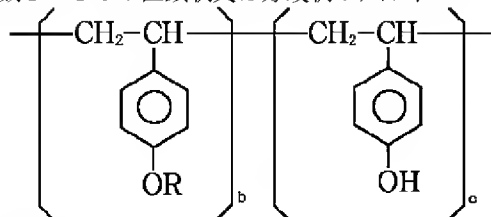
30

(但し、式中  $R^8$ 、 $R^9$  はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{10}$  は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは  $-(R^{14})_z-COOH$  であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  はそれぞれ炭素数 1～10 のアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{13}$  は炭素数 1～8 のアルキル基、アルケニル基、水素原子、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 $R^{14}$  は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキ

レン基である。また、 $h$  は 0～3 の整数であり、 $z$  は 0 又は 1 である。 $x$ 、 $y$ 、 $x'$ 、 $y'$ 、 $x''$ 、 $y''$  はそれぞれ  $x+y=8$ 、 $x'+y'=5$ 、 $x''+y''=4$  を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。)

【請求項 10】 (E) 成分の溶解制御剤が下記式 (15) で示される繰り返し単位を有する化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物である請求項 7 又は 8 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化 7】



... (15)

(但し、式中  $R$  は酸不安定基を示し、 $b$ 、 $c$  はそれぞれ  $0 < b / (b+c) \leq 0.6$  を満足する数である。)

【請求項 11】 更に、(F) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項 5 乃至 10 のい

れか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 12】 (C) 成分の酸発生剤がオニウム塩である請求項 5 乃至 11 のいずれか 1 項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及びこの化合物を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】近年開発された酸を触媒とした化学増幅型ポジ型レジスト材料（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載）は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】このような化学増幅型ポジ型レジスト材料としては、ベースポリマー、酸発生剤からなる二成分系、ベースポリマー、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】例えば、特開昭62-115440号公報にはポリ-4-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報に分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】更に、特開平6-100488号公報にはポリ「3,4-ビス（2-テトラヒドロピラニルオキシ）スチレン」、ポリ「3,4-ビス（tert-ブト

キシカルボニルオキシ）スチレン」、ポリ「3,5-ビス（2-テトラヒドロピラニルオキシ）スチレン」等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】しかしながら、これらレジスト材料は、レジスト膜の溶解速度のコントラストが十分でなく、感度及び解像度が満足できるものでなかったり、プロセス適応性が十分でないなど、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、これら問題の改善が望まれる。

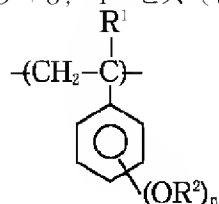
【0008】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及びこの高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法により下記一般式で示される繰り返し単位を有し、あるいは下記一般式（2）又は（3）で示され、重量平均分子量が3,000～300,000の新規高分子化合物が得られると共に、これら高分子化合物をベース樹脂として用い、これに酸発生剤等を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料、特に酸発生剤に加え、重量平均分子量が100～1,000で、フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物からなる溶解制御剤或いは重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物からなる溶解制御剤を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料やこれに塩基性化合物を更に配合してなる化学増幅ポジ型レジスト材料が、高感度及び高解像度で露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性が高く、精密な微細加工に有利であり、超LSI用などに非常に有効なレジスト材料を与える化学増幅ポジ型レジスト材料が得られることを見出した。

## 【0010】

## 【化8】

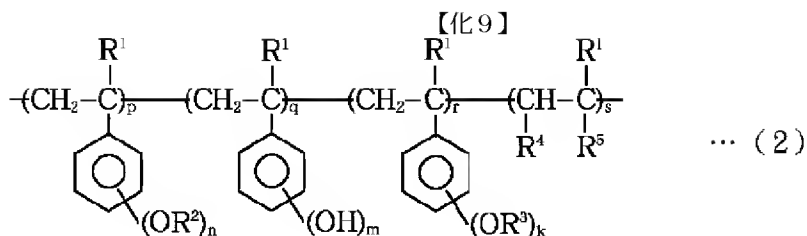


…（1）


（但し、式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$ は水素原子又は酸不安定基で、少なくとも1つは水素原子、少な

くとも1つは酸不安定基である。 $n$ は2又は3である。）

【0011】

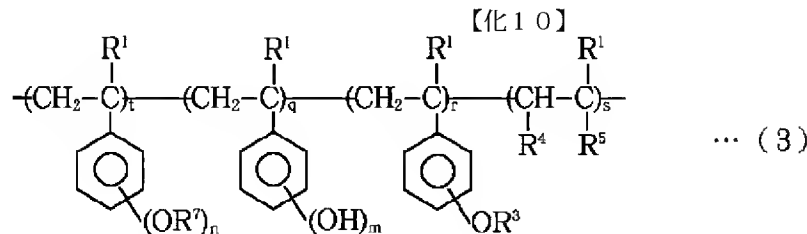


(但し、式中 $\text{R}^1$ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$ は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは水素原子、少なくとも1つは酸不安定基であり、 $\text{R}^3$ は酸不安定基である。 $\text{R}^4$ は水素原子、 $\text{R}^5$ は $-\text{COOX}$ 基( $\text{X}$ は水素

原子又は酸不安定基)又は  ( $\text{R}^6$ は水素原子又は炭素数1~6のア

ルキル基)であり、又は $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ は互いに結合して $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ となっていて  
もよい。また、上記各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成  
されていてもよい。 $n$ は2又は3であり、 $m$ 及び $k$ はそれぞれ1、2又は3であ  
る。 $p$ 、 $q$ は正数、 $r$ 、 $s$ は0又は正数であり、 $0 < (p+q) / (p+q+r+s) \leq 1$ を満足する。 $p+q+r+s$ は上記重量平均分子量とする数であ  
る。)

【0012】



(但し、式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は上記と同様の意味を示し、 $\text{R}^7$ は酸不安定基を示す。また、各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成されていてもよい。 $n$ 、 $m$ は上記と同様の意味を示し、 $t$ 、 $q$ は正数、 $r$ 、 $s$ は0又は正数であり、 $0 < (t+q) / (t+q+r+s) \leq 0.7$ を満足する。 $t+q+r+s$ は上記重量平均分子量とする数である。)

【0013】この場合、上記一般式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物は、フェノール性水酸基の一部が酸不安定基で保護されているものである。このような高分子化合物をアルカリ可溶性樹脂として化学増幅ポジ型レジスト材料に配合した場合、分子内に残存するフェノール性水酸基により分子間又は酸発生剤、溶解制御剤との間に強い水素結合が発生し、露光、加熱、現像のパターニングプロセスにおいて、未露光部ではアルカリに

スであるベース樹脂の酸不安定基部分が分解され、水素結合がはずれることによってアルカリ水溶液に対する溶解速度が急速に促進されるものである。

【0014】なお、ポリ多価ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の全てが $\text{tert}$ -ブトキシカルボニル基( $\text{tert}$ -BOC基)等の酸不安定基で保護された例えばポリジ $\text{tert}$ -ブトキシカルボニルオキシスチレンは公知であるが、本発明者の検討によると、これはフェノール性水酸基が存在しないために基板との密着性が悪いものである。また、ポリ多価ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の全てが $\text{tert}$ -BOC基の酸不安定基で保護されると、露光後に生じる分解物(イソブチレン、炭酸ガス)が多量に発生してスカムの原因になるという問題がある。

【0015】更に、従来の部分 $\text{tert}$ -BOC化ポリヒドロキシスチレンの分解後の溶解速度は3,000Å



／secと遅いものであるが、本発明に係る部分tert-BOC化ポリ多価ヒドロキシシチレンの溶解速度は10,000Å／secであり、本発明の高分子化合物及びこれを含有するレジスト材料は極めて高い効果を有するものである。

【0016】これらのことから、上記式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、レジスト膜の露光部、未露光部のアルカリ水溶液に対する溶解速度のコントラストが従来のものより極めて高く、結果的に高感度及び高解像性を有するレジスト材料となること、更に上記式(2)又は(3)の高分子化合物についても上記と同様の特性を有し、この共重合体をベース樹脂として配合した化学増幅ポジ型レジスト材料は、上記の優れた性能を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料となることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0017】即ち、本発明は、

(i) 上記一般式(1)で示される1種又は2種以上の繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000～300,000であることを特徴とする高分子化合物、

(ii) 上記一般式(2)で示され、重量平均分子量が3,000～300,000であることを特徴とする高分子化合物、

(iii) 上記一般式(3)で示され、重量平均分子量が3,000～300,000であることを特徴とする高分子化合物、

(iv) 分子量分布が1.0～1.5の単分散ポリマーである(i)、(ii)又は(iii)記載の高分子化合物、

(v) (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として(i)乃至(iv)のいずれか1項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

(vi) (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として(i)乃至(iv)のいずれか1項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

(vii) (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として(i)乃至(iv)のいずれか1項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

(E) 溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

(viii) (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として(i)乃至(iv)のいずれか1項記載の高分子化合物

(C) 酸発生剤

(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物

(E) 別の溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

(ix) (D) 成分の溶解制御剤が後述する式(4)～

(14)で示されるフェノール性水酸基を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により置換したものである(vi)又は(viii)記載の化学増幅ポジ型レジスト材料、

(x) (E) 成分の溶解制御剤が上記式(15)で示される繰り返し単位を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物である(vii)又は(viii)記載の化学増幅ポジ型レジスト材料、

(xi) 更に、(F) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする(v)乃至(x)のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料、及び、

(xii) (C) 成分の酸発生剤がオニウム塩である(v)乃至(xi)のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0018】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の第1発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される1種又は2種以上の繰り返し単位からなるものである。

【0019】

【化11】

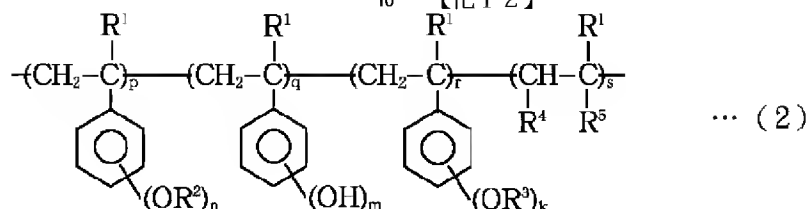


(但し、式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$ は水素原子又は酸不安定基で、少なくとも1つは水素原子、少なくとも1つは酸不安定基である。 $n$ は2又は3である。)

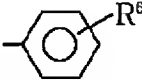
【0020】次に、本発明の第2発明の高分子化合物は、下記一般式(2)で示される共重合体である。

【0021】

【化12】



(但し、式中 $\text{R}^1$ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$ は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも1つは水素原子、少なくとも1つは酸不安定基であり、 $\text{R}^3$ は酸不安定基である。 $\text{R}^4$ は水素原子、 $\text{R}^5$ は $-\text{COOX}$ 基( $\text{X}$ は水素

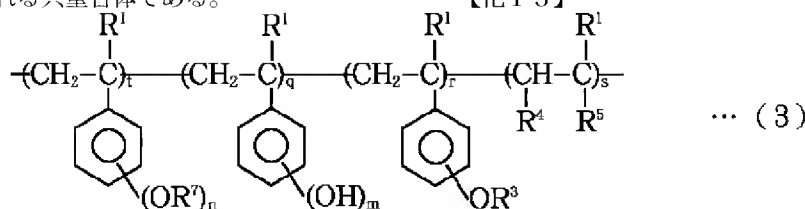
原子又は酸不安定基)又は  ( $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等の炭素数1~6のアルキル基)であり、又は $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ は互い

に結合して $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ となってもよい。また、上記各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成されていてもよい。 $n$ は2又は3であり、 $m$ 及び $k$ はそれぞれ1、2又は3である。 $p$ 、 $q$ は正数、 $r$ 、 $s$ は0又は正数であり、 $0 < (p+q) / (p+q+r+s) \leq 1$ を満足する。 $p+q+r+s$ は上記重量平均分子量とする数である。)

【0022】本発明の第3発明の高分子化合物は、下記一般式(3)で示される共重合体である。

【0023】

【化13】



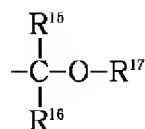
(但し、式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は上記と同様の意味を示し、 $\text{R}^7$ は酸不安定基を示す。また、各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成されていてもよい。 $n$ 、 $m$ は上記と同様の意味を示し、 $t$ 、 $q$ は正数、 $r$ 、 $s$ は0又は正数であり、 $0 < (t+q) / (t+q+r+s) \leq 0.7$ を満足する。 $t+q+r+s$ は

上記重量平均分子量とする数である。)

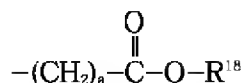
【0024】ここで、上記式(1)~(3)において、酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(16)又は(17)で示される基、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラフラニル基、又はトリアルキルシリル基で

あることが好ましい。

【0025】



… (16)



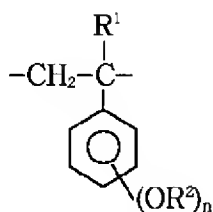
… (17)

(但し、式中 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 $\text{R}^{17}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。また、 $\text{R}^{18}$ は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $a$ は0又は1である。)

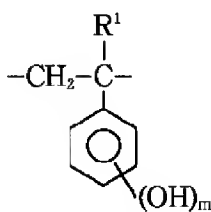
【0026】なお、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ so-ブチル基、 $t$ ert-ブチル基等を例示でき、環状のアルキル基としては、シクロ

【0027】ここで、上記式(16)で示される酸不安定基として、具体的には、例えばメトキシエチル基、エトキシエチル基、 $n$ -プロポキシエチル基、 $i$ so-プロポキシエチル基、 $n$ -ブトキシエチル基、 $i$ so-ブトキシエチル基、 $t$ ert-ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1

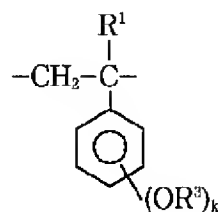
式(2)



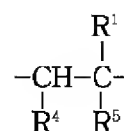
(2a)



(2b)

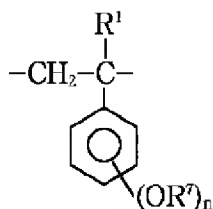


(2c)

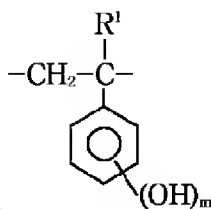


(2d)

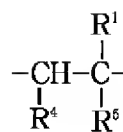
式(3)



(3a)



(3b)



(3d)

【0030】ここで、本発明の高分子化合物は、これをベース樹脂として配合した化学増幅ポジ型レジスト材料

【化14】

ーエトキシ-1-メチル-エチル基等が挙げられ、上記式(17)の酸不安定基として、例えば $t$ ert-ブトキシカルボニル基、 $t$ ert-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリ- $t$ ert-ブチルジメチルシリル基などの各アルキル基の炭素数が1～6のものが挙げられる。

【0028】本発明の上記式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、上述したように式(1)に包含される1種の単位から構成されていてもよく、2種以上の単位から構成されていてもよい。また、式(2)又は(3)で示される化合物において、各単位(2a)、(2b)、(2c)、(2d)、あるいは(3a)、(3b)、(3d)はそれぞれ各単位に包含される1種の単位から構成されていても、2種以上の単位から構成されていてもよい。

【0029】

【化15】

の特性を考慮すると、2種又はそれ以上の酸不安定基を含有することが好ましい。この場合、2種以上の酸不安

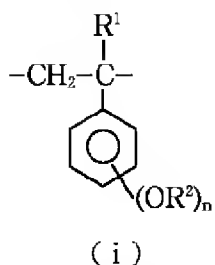
定基としては、上記式(16)で示されるアルコキシアルキル基と上記式(17)で示される基の組み合わせとすることが好ましい。

【0031】また、上記式(1)～(3)において、 $n$ は2又は3である。 $n$ として2あるいは3を選択することによって、酸不安定基が分解した後、水酸基が生じるが、水酸基の数が2あるいは3と多くなるに従って酸性度が高まり、アルカリ溶解速度のコントロールが任意に可能となる。 $m$ は1、2又は3であるが、合成上の容易さ、アルカリ溶解速度のコントロール性等の点から $m=2$ であることが好ましい。

【0032】更に、式(2)において、 $p$ 、 $q$ は正数、 $r$ 、 $s$ は0又は正数であり、 $0 < (p+q)/(p+q+r+s) \leq 1$ 、好ましくは $0 < (p+q)/(p+q+r+s) \leq 0.7$ 、より好ましくは $(p+q)/(p+q+r+s)$ が $0.05 \sim 0.7$ の範囲である。一方、式(3)において、 $t$ 、 $q$ は正数、 $r$ 、 $s$ は0又は正数であり、 $0 < (t+q)/(t+q+r+s) \leq 0.7$ 、より好ましくは $(t+q)/(t+q+r+s)$ が $0.05 \sim 0.7$ の範囲である。 $p$ 、 $q$ 、 $t$ が0となると、アルカリ溶解速度のコントラストが少なくなり、解像度が悪くなる。一方、 $(p+q)/(p+q+r+s)$ あるいは $(t+q)/(t+q+r+s)$ が $0.7$ を超えると、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0033】なお、 $p+q+r+s$ 又は $t+q+r+s$ 全体中の $p$ 、 $t$ の割合は、更に好ましくはそれぞれ $0.05 \sim 0.8$ （モル比）、特に $0.05 \sim 0.5$ であり、 $q$ の割合は $0.2 \sim 0.95$ （モル比）、特に $0.3 \sim 0.95$ である。また、 $r$ 、 $s$ の好適範囲はいずれも $0 \sim 0.5$ 、特に $0.05 \sim 0.3$ である。

【0034】上記式(1)、(2)又は(3)の高分子化合物において、上記酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $n$ は上記と同様の意味を示す。)

【0039】また、式(2)の高分子化合物を得る場合は、上記式(i)のモノマーと下記式(ii)のモノマー、必要により下記式(iv)や(v)のモノマーをラジカル共重合又はリビングアニオン共重合する方法を

【0035】上記式(1)、(2)又は(3)の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量（測定法は後述の通りである）が $3,000 \sim 300,000$ 、好ましくは $3,000 \sim 30,000$ である必要がある。重量平均分子量が $3,000$ に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、 $300,000$ を超えるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じやすくなってしまう。なお、式(2)、(3)において、 $p+q+r+s$ 又は $t+q+r+s$ はその高分子化合物を上記重量平均分子量とする数である。

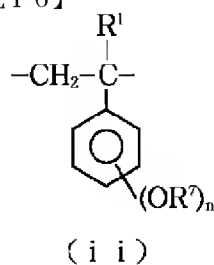
【0036】更に、上記高分子化合物においては、分子量分布( $M_w/M_n$ )が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があります。高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合があります。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、上記高分子化合物の分子量分布は $1.0 \sim 1.5$ 、特に $1.0 \sim 1.3$ と単分散であることが好ましい。

【0037】本発明の式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、下記式(i)のモノマーをラジカル重合又はリビングアニオン重合することによって得ることができる。あるいは、下記式(ii)のモノマーをラジカル重合又はリビングアニオン重合した後、部分加水分解してその保護基 $R^7$ を部分的に脱保護する

(保護基が少なくとも1個残存し、水酸基が少なくとも1個生成するように脱保護する)ことによって得ることができる。また、式(i)又は(ii)で示される2種以上のモノマーを共重合し、式(ii)のモノマーを用いた場合はその後上記のように部分加水分解することによって、式(1)で示される単位を2種以上有する高分子化合物を得ることができる。

【0038】

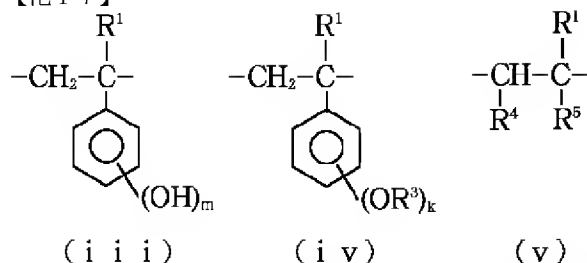
【化16】



採用し得、式(3)の高分子化合物を得る場合は、式(ii)と式(ii)のモノマー、必要により式(iv)や(v)のモノマーをラジカル共重合又はリビングアニオン共重合する方法を採用し得る。なお、各モノマーは必要によりそれぞれ2種以上を使用することができる。

【0040】

【化17】



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $m$ 、 $k$ は上記と同様の意味を示す。)

【0041】ここで、特にパターンルールが微細化されたレジスト材料に適用する場合は、上記の理由から単分散であることが望ましく、単分散の高分子化合物を得るには、一般的にラジカル重合等で重合した広い分子量分布を持ったポリマーを分別して単分散にする方法、リビングアニオン重合で単分散とする方法が採用できるが、前者の分別を行う方法は工程が複雑となるため、後者のリビングアニオン重合が好適に用いられる。なお、共重合体の中ではリビングアニオン重合が不可能なモノマーもあるので、ラジカル重合が好適に用いられる共重合体もある。

【0042】本発明の高分子化合物をラジカル(共)重合によって得る場合、具体的には、まず重合開始剤を用いて上記式のモノマーのラジカル重合を通常の方法で行う。この場合、重合開始剤としては、通常使用されているものを通常量で使うことができるが、有機過酸化物、特に10時間半減期で40～90℃の有機過酸化物(例えばラウロイルパーオキサイド等)がより好適に用いられる。

【0043】また、上記ラジカル重合は有機溶媒中で行うことが好ましい。用いられる有機溶媒としては、具体的に芳香族炭化水素、環状エーテル、脂肪族炭化水素溶媒(例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン等)やこれらの混合溶媒が挙げられるが、特にアセトンを使用することが好ましい。有機溶媒の使用量は通常モノマー濃度で10～50重量%が好ましい。

【0044】ラジカル重合条件は適宜調整し得るが、有機過酸化物の10時間半減期より20～50℃高い温度で3～10時間反応させることが好ましい。

【0045】また、本発明の高分子化合物をリビングアニオン重合で製造する場合、公知のリビングアニオン重合開始剤を用いて行うことができるが、特に単分散の上記高分子化合物を得るには、リビングアニオン重合開始

剤の中でも有機金属化合物を用いることが好ましい。上記有機金属化合物としては、例えば $n$ -ブチルリチウム、 $sec$ -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナフタレンカリウム、アントラセンナトリウム、 $\alpha$ -メチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム等の有機アルカリ金属等が挙げられる。なお、リビングアニオン重合開始剤の添加量は、設計分子量(=モノマー重量/開始剤のモル数)の関係から計算される。

【0046】上記モノマーのリビングアニオン重合は、一般に有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、上記ラジカル重合の場合と同様の溶媒が挙げられるが、特にテトラヒドロフランを使用することが好ましい。

【0047】重合に供するモノマーの濃度は1～30重量%が適切であり、反応は高真空下又はアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で撹拌して行うことが好ましい。反応温度は-78℃から使用する反応溶液の沸点温度まで任意に選択することができるが、特にテトラヒドロフラン溶媒では-78℃～0℃、ベンゼン溶媒を用いた場合には室温が好ましい。

【0048】重合反応は約10分～7時間とすることができ、重合反応の停止は、例えばメタノール、水、メチルブロマイド等の停止剤を反応系に添加することにより行うことができる。

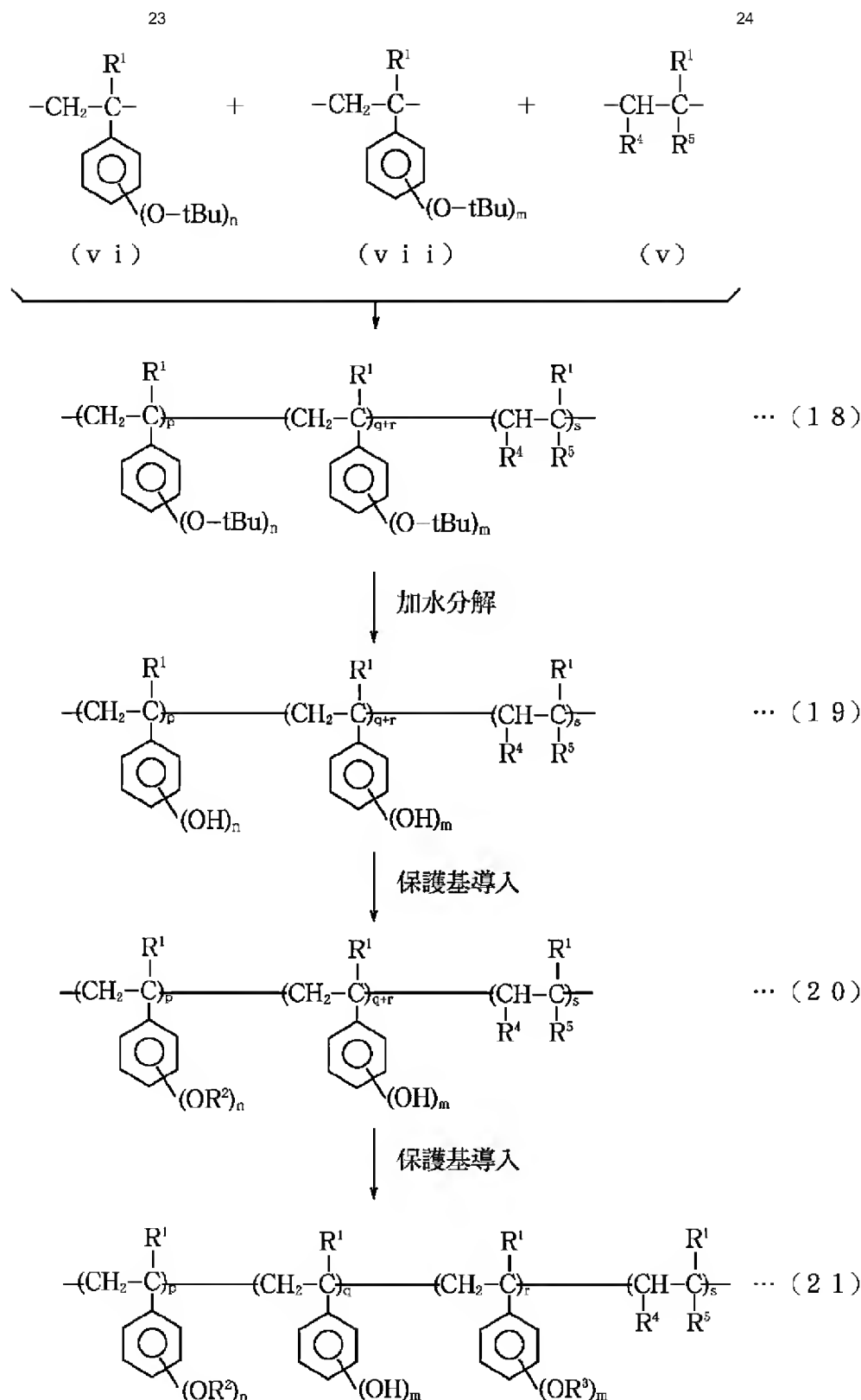
【0049】上記リビングアニオン重合反応は、モノマーが100%反応し、分子量を適宜調節することができるので、得られたポリマーの分子量分布が単分散( $M_w/M_n=1.0\sim1.5$ )となり得るものである。

【0050】なお、重量平均分子量( $M_w$ )は、使用したモノマーの重量と開始剤のモル数(分子数)から容易に計算でき、光散乱法により測定することができる。また、数平均分子量( $M_n$ )は膜浸透圧計を用いて測定できる。更に、分子構造は赤外吸収(IR)スペクトル及び $^1H$ -NMRスペクトルによって容易に確認することができ、分子量分布の評価はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって行うことができる。

【0051】ここで、特に本発明の化合物は、下記式(vi)、(vii)及び下記式(v)のモノマーをラジカル重合又はリビングアニオン重合させた後、加水分解し、更に加水分解によって生じた水酸基を部分的に例えば上記式(16)の第1の酸不安定基及び上記式(17)の第2の酸不安定基で化学反応により保護することによって製造する方法を好適に採用し得る。

【0052】

【化18】



(式中、t Buはtert-ブチル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、n、m、p、q、r、sは上記と同様の意味を示す。)

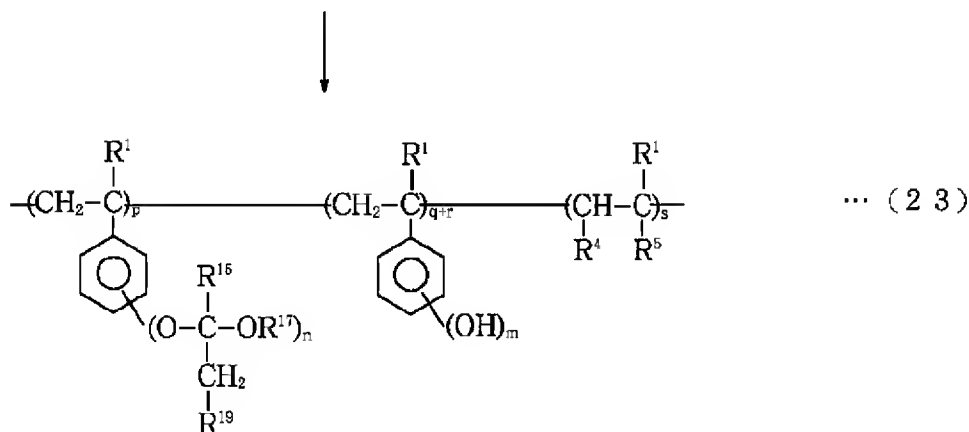
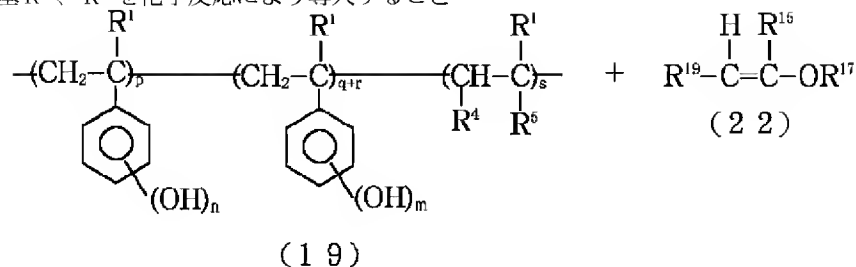
【0053】上記反応式において、式(18)で示されるポリマー、特に、好ましくは重量平均分子量が3,000~300,000で、分子量分布が1.0~1.5である式(18)のポリマーのtert-ブチル基を加水分解して式(19)で示されるポリヒドロキシステ

ン類を得た後、式(20)及び(21)に示すように加水分解により生じた水酸基の一部を上記R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>で示される酸不安定基で順次保護することにより、目的とする単分散(即ち、分子量分布が1.0~1.5)であり、上記重量平均分子量(即ち、3,000~300,000)を有する式(21)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0054】即ち、上記式(18)の化合物において、

その水酸基の保護基である *tert*-ブチル基を加水分解させる場合は、ジオキサン、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、水等の混合溶媒中で塩酸、臭化水素酸等の酸を適量滴下することによって容易に行うことができる。このような方法によれば、反応中に高分子化合物の主鎖が切断されたり、分子間に架橋反応が起こることがないので、容易に分子量分布が制御された式(19)の水酸基を有するポリヒドロキシスチレン誘導体を得ることができる。

【0055】また、酸不安定基  $R^2$ 、 $R^3$  による保護は、上記のように水酸基の保護基を加水分解により脱離した後、酸不安定基  $R^2$ 、 $R^3$  を化学反応により導入すること



(式中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$  は上記と同様の意味を示し、 $R^{19}$  は水素原子又は炭素数 1～5 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。)

【0058】ここで、上記式(22)のエーテル化合物としては、ビニルエーテル、プロペニルエーテル等を挙げることができる。この反応は、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド等の溶媒の存在下で行うことが好ましく、また酸としては、塩酸、硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が用いられ、その使用量は反応するポリヒドロキシスチレンの全水酸基 1 モルに対して 0.1～10 モル%であることが好ましい。反応温度は室温～60℃が好ましく、反応時間は通常 1～20 時間である。

【0059】なお、上記ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部をメトキシメチル化する場合は、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の溶媒の存在下に Na

により行うことができる。

【0056】この反応は、特に  $R^2$  がアルコキシアルキル基である高分子化合物を得る場合に有効である。このアルコキシアルキル化反応は、酸を触媒として下記式で示されるエーテル化合物のビニル基に上記式のポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を付加することにより、下記式で示すようにポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部(全水酸基 1 モルに対して  $p$  モルの割合)をアルコキシアルキル基で保護するものである。

【0057】

【化19】

H 等の水素化アルカリとクロロメチルエーテル等のハロメチルエーテルとをポリヒドロキシスチレンに反応させることが好ましい。この場合、水素化アルカリの使用量は反応するポリヒドロキシスチレンの全水酸基 1 モルに対して、所定のメトキシメチル基が導入される量であることが好ましい。反応温度は 0～50℃が好ましく、反応時間は通常 1～20 時間である。

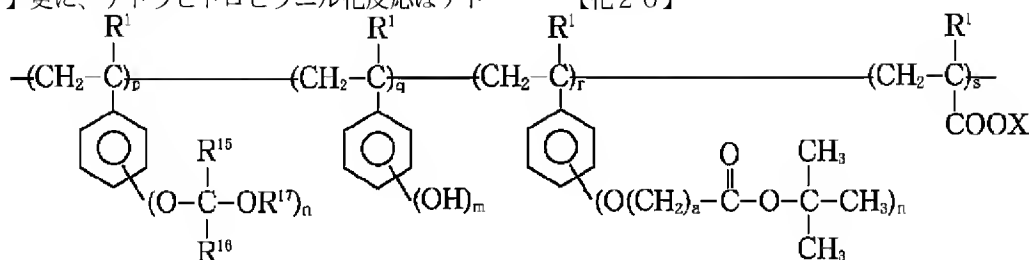
【0060】このようにアルコキシアルキル化反応を行った後は、酸不安定基  $R^3$  の導入のために *tert*-ブトキシカルボニル化反応、*tert*-ブトキシカルボニルメチル化反応等を行う。

【0061】ここで、*tert*-ブトキシカルボニル化反応は、ピリジン、テトラヒドロフラン等の溶媒中で上記部分アルコキシアルキル化ポリヒドロキシスチレンと二炭酸ジ*tert*-ブチルとを反応させることにより行うことができる。この場合、二炭酸ジ*tert*-ブチルは上記式のポリヒドロキシスチレンの全水酸基 1 モルに対して *tert*-ブトキシカルボニル基が  $q$  モル導入

される量で使用する。反応温度は室温～50℃が好ましく、反応時間は通常30分～4時間である。

【0062】また、tert-ブトキシカルボニルメチル化反応は、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の溶媒中で上記部分アルコキシアルキル化ポリヒドロキシスチレンにカリウム-tert-ブトキシドとtert-ブトキシカルボニルメチルプロマイドとを反応させることによって行うことができる。この場合、カリウム-tert-ブトキシドの使用量は上記式のポリヒドロキシスチレンの全水酸基1モルに対してtert-ブトキシカルボニルメチル基がqモル導入される量である。また、tert-ブトキシカルボニルメチルプロマイドの使用量はカリウム-tert-ブトキシドと等モルで、反応温度は室温～50℃が好ましく、反応時間は通常20分～10時間である。

【0063】更に、テトラヒドロピラニル化反応はテト



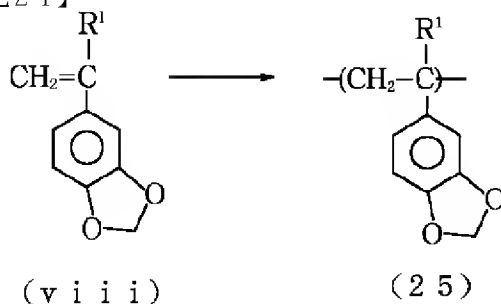
… (24)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、X、n、m、p、q、r、s、aは上記と同様の意味を示す。)

【0066】また、本発明の高分子化合物は、下記式(viii)のモノマーをラジカル重合又はリビングアニオン重合し、得られた式(25)のポリマーのアセタール基を加水分解した後、その水酸基の一部を適宜な酸不安定基で保護することによっても得ることができる。

【0067】

【化21】



【0068】次に、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、

〔I〕(A)有機溶剤

(B)ベース樹脂として上記高分子化合物

(C)酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジ

スチレン中、ジヒドロピランと反応させることにより行うことができ、テトラヒドロピラニル化反応はテトラヒドロフラン中でジヒドロフランと反応させることにより行うことができる。アルキル化反応はテトラヒドロフラン中でイソブテンと反応させることにより行うことができる。トリアルキルシリル化反応はイミダゾール存在下、トリアルキルシリルクロライドとの反応により行うことができる。これらの場合、反応温度は室温～50℃が好ましく、反応時間は通常1～5時間である。

【0064】これらのうち、特にこの方法ではtert-ブトキシカルボニル基又はtert-ブトキシカルボニルメチル基の導入がよく、例えばこれによって下記一般式(24)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0065】

【化20】

スト材料、

〔II〕(A)有機溶剤

(B)ベース樹脂として上記高分子化合物

(C)酸発生剤

(D)溶解制御剤として重量平均分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

〔III〕(A)有機溶剤

(B)ベース樹脂として上記高分子化合物

(C)酸発生剤

(E)溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、

〔IV〕(A)有機溶剤

(B)ベース樹脂として上記高分子化合物

(C)酸発生剤



(D) 溶解制御剤として重量平均分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物

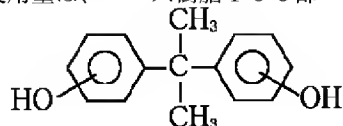
(E) 別の溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下の割合で部分置換した化合物

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料とすることが好適である。

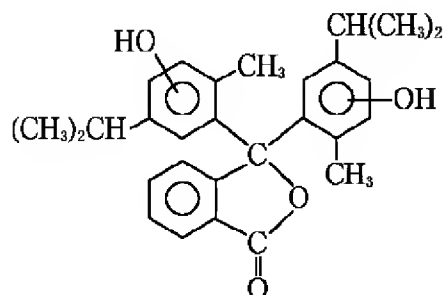
【0069】ここで、本発明で使用される有機溶剤

(A) としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチルー2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチルー3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-エトキシプロピオネート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールが好ましく使用される。

【0070】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部



… (4)



… (5)

(重量部、以下同様) に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。200部より少ないと相溶性が低下し、成膜性に劣る場合が生じ、1,000部を超えるとレジスト膜を形成した場合に薄膜になりすぎるおそれがある。

【0071】更に、酸発生剤(C)としては、例えばオニウム塩、スルホン化物、ハロゲン含有化合物、トリアジン化合物等が挙げられるが、中でもオニウム塩、スルホン化物が好ましい。オニウム塩として具体的には、トリフェニルスルホニウムトリプレート誘導体、トリフェニルスルホニウムトシレート誘導体等が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、スルホン化物としてはアルキルスルホン酸エステル誘導体、アジドスルホン酸誘導体等が例示されるが、これらに限定されるものではない。酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して1～20部、特に2～10部が望ましい。

【0072】本発明のレジスト材料には、更に(D)溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、重量平均分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100%の割合で置換した化合物を配合する。

【0073】上記化合物の重量平均分子量は100～1,000、好ましくは150～800である。

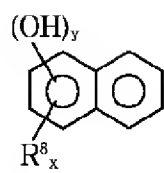
【0074】また、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の10%以上、好ましくは30%以上であり、10%に満たないと主にエッジラフネスが発生する。また、その上限は100%、より好ましくは80%である。

【0075】この場合、かかるフェノール性水酸基を有する化合物としては、下記式(4)～(14)で示されるものが好ましい。

【0076】

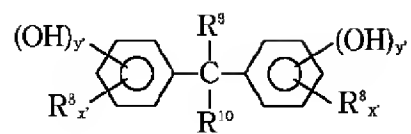
【化22】

31

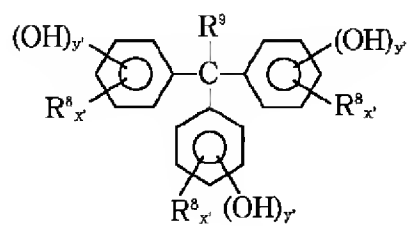


32

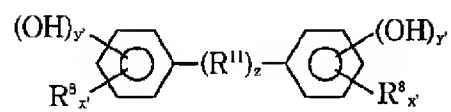
... (6)



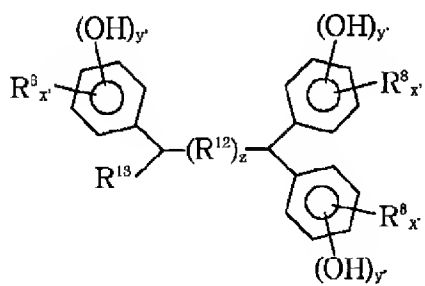
... (7)



... (8)



... (9)

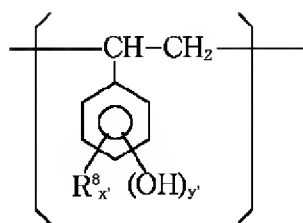


... (10)

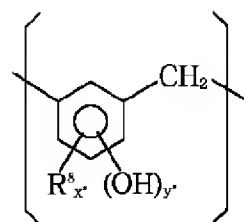
【0078】

【化24】

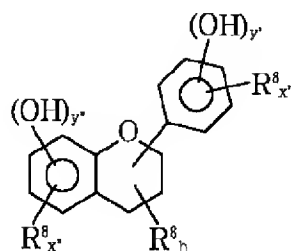
33



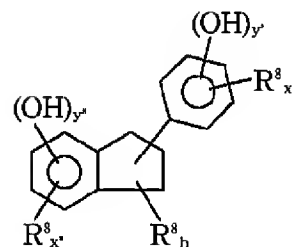
... (11)



... (12)



... (13)



... (14)

(但し、式中 $R^8$ 、 $R^9$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{14})_z-COOH$ であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1～10のアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{13}$ は炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基、水素原子、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 $R^{14}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 $h$ は0～3の整数であり、 $z$ は0又は1である。 $x$ 、 $y$ 、 $x'$ 、 $y'$ 、 $x''$ 、 $y''$ はそれぞれ $x+y=8$ 、 $x'+y'=5$ 、 $x''+y''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。)

【0079】上記式中 $R^8$ 、 $R^9$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 $R^{10}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などや、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2$

30

$COOH$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ としては、例えばメチレン基、エチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 $R^{13}$ としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、水素原子、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0080】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(16)、一般式(17)で示される基、*tert*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、 $\beta$ -ケトアルキル基等が挙げられる。

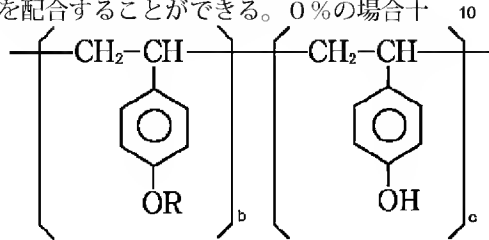
【0081】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物(溶解制御剤)の配合量は、ベース樹脂100部に対し0～50部、好ましくは5～50部、更に好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0082】なお、上記のような溶解制御剤はフェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安

50

定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0083】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、上記(D)成分の溶解制御剤に代えて、又はこれと併用して、(E)溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%を超え60%以下、好ましくは0%を超え40%以下の割合で部分置換した化合物を配合することができる。0%の場合十



(但し、式中Rは酸不安定基を示し、b、cはそれぞれ  $0 < b / (b + c) \leq 0.6$  を満足する数である。)

【0086】ここで、上記溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(16)で示されるアルコキシアルキル基、上記一般式(17)で示されるカルボニル基を有する基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリアリルシリル基、更にβ-ケトアルキル基等が挙げられる。

【0087】上記(E)の溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し0~50部、より好ましくは1~50部、更に好ましくは1~30部となるような範囲であることが好ましい。配合量が少なすぎると、解像度の向上が十分でない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0088】上記のような(E)の溶解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0089】なお、上記(D)成分の溶解制御剤と(E)成分の溶解制御剤とは、それぞれ単独で用いても、両成分を併用するようにしてもよい。

【0090】更に、本発明のレジスト材料には、(F)添加剤として塩基性化合物を配合することができる。

【0091】この(F)添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン、混成アミン、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化

合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体等が挙げられる。

【0084】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(15)で示される繰り返し単位を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0085】

【化25】

…(15)

合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体等が挙げられる。

【0092】具体的には、第1級の脂肪族アミンとして、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン等が例示され、第2級の脂肪族アミンとして、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジメチルメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルテトラエチレンジアミン等が例示される。第3級の脂肪族アミンとして、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルテトラエチレンジアミン等が例示される。

【0093】また、混成アミンとして、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン等が例示される。芳香族、複素環アミン類の具体例としては、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジニトロアニリン等)、トルイジン誘導体(例えば、トルイジン、N,N-ジメチルトルイジン等)、キノリン、アミノ安息香酸、N-フェニルフェニルトリル

アミン、N-メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、メチルピロール、ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、ピラゾール誘導体、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、N-メチルピロリドン、N-メチルピロリジン等）、ピロリン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、5-ブチル-2-メチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジニルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン等）、ペペリジン誘導体、ピリミジン誘導体、プリン誘導体、キノリン誘導体、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、ニコチン酸アミド誘導体、アデノシン誘導体、アデニン誘導体、チアベンゾール、ジアミノスルホンなどが例示される。

【0094】更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物として、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジンを2-カルボン酸、メトキシアラニンなどが例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物として、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、チアミンナフタリンジスルホン酸塩、ピリジンスルホン酸、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、トリプロピルアミン、1-アミノブタン-2-ジオール、1-アミノプロパン-3-オール、1-アミノブタン-2-ジオールなどが例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンザアミド等が例示される。

【0095】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0~10部、好ましくは0.001~10部、更に好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度

が低下する場合がある。

【0096】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるための界面活性剤、基板よりの乱反射の影響を少なくするための吸光性材料などを添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0097】この場合、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサライド、パーフルオロアルキルEO付加物などが挙げられ、吸光性材料としては、ジアリールスルホオキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレノン等が挙げられる。

【0098】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー上へスピンコーティングし、0.5~2.0μmに塗布して80~120℃でプリバークした後、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線を照射して露光後、70~120℃で30~200秒間ポストエクスポージャバーク（PEB）し、次いでアルカリ水溶液で現像することにより行うことができる。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0099】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できるもので、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0100】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0101】〔合成例1〕500mlのフラスコに1gのラウリルパーオキサイド、75gの3-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-ヒドロキシステレン、アセトン1,000mlを仕込んだ後、フラスコを窒素置換し、この混合液を90℃で5時間反応させて重合反応を行った。重合反応終了後、得られたポリマーをメタノールで洗浄し、次いで乾燥させたところ、下記示性式のようなポリマーが98%の収率で得られた。このポリマーの重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/M

n) は表1に示す通りであり、 $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、1.5 ppmにtert-BOC基由来のピークが観察された(Poly m1)。

【0102】〔合成例2～13〕下記に示すような種類のモノマーを使用する以外は合成例1と同様な方法によりPoly m2～13を得た。

【0103】得られたポリマーの構造は下記示性式の通りであり、それぞれの重量平均分子量、分子量分布は表1に示す通りであった。

#### 合成例2

3-テトラヒドロピラニルオキシ-4-ヒドロキシスチレン

#### 合成例3

3-tert-ブトキシカルボニルオキシメチル-4-ヒドロキシスチレン

#### 合成例4

3-メトキシエトキシ-4-ヒドロキシスチレン

#### 合成例5

3-トリメチルシリル-4-ヒドロキシスチレン

#### 合成例6

4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-3-ヒドロキシスチレン

4-ヒドロキシスチレン

#### 合成例7

4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-3-ヒドロキシスチレン

3,4-ジヒドロキシスチレン

#### 合成例8

3-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-ヒドロキシスチレン

3,4-ジヒドロキシスチレン

4-ヒドロキシスチレン

#### 合成例9

3-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-ヒドロキシスチレン

4-ヒドロキシスチレン

4-テトラピラニルオキシスチレン

#### 合成例10

3-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-ヒドロキシスチレン

4-ヒドロキシスチレン

3,4-ジtert-ブトキシカルボニルオキシスチレン

#### 合成例11

3-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-ヒドロキシスチレン

アクリル酸tert-ブチル

#### 合成例12

4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-3-ヒドロキシスチレン

3,4-ジヒドロキシスチレン

ヒドロキシスチレン

#### 合成例13

4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-3-ヒドロキシスチレン

3-tert-ブトキシカルボニルオキシ-4-ヒドロキシスチレン

3,4-ジヒドロキシスチレン

4-ヒドロキシスチレン

10 4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン

【0104】〔合成例14〕重合は2Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン700ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム $2 \times 10^{-3}$  molを仕込んだ。この混合溶液に $-78^\circ\text{C}$ で3,4-ジtert-ブトキシスチレン40gを添加し、1時間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。重合終了は反応溶液にメタノールを添加して行った。

【0105】次に、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、39gの白色重合体〔ポリ(3,4-ジtert-ブトキシスチレン)〕が得られた。得られた重合体は、膜浸透圧法により重量平均分子量が $1.8 \times 10^4$  g/molであった。GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性( $M_w/M_n = 1.15$ )の高い重合体であることが確認できた。

【0106】上記ポリ(3,4-ジtert-ブトキシスチレン)30gをアセトン900mlに溶解し、 $60^\circ\text{C}$ で少量の濃硫酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、20gのポリマーが得られた。得られたポリマーの重量平均分子量は $1.3 \times 10^4$  g/molである。また、 $^1\text{H-NMR}$ でtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから、得られたポリマーが分子量分布の狭いポリ(3,4-ジヒドロキシスチレン)であることが確認された。

【0107】更に、得られたポリ(3,4-ジヒドロキシスチレン)50gをピリジン500mlに溶解させ、 $45^\circ\text{C}$ で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル18gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン50mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、 $^1\text{H-NMR}$ から水酸基の水素原子のtert-BOC化率は20%であり(Poly m14)、重量平均分子量( $M_w$ )及び分子量分布( $M_w/M_n$ )は表1に示す通りであり、GPC溶出曲線は図1に示す通りであった。

【0108】〔合成例15〕重合は2Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン700ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム $2 \times 10^{-3}$  molを仕込んだ。

この混合溶液に $-78^{\circ}\text{C}$ で4-tert-ブトキシシチレン20gと3,4-ジtert-ブトキシシチレン20gとを混合した溶液を添加し、1時間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。重合終了は反応溶液にメタノールを添加して行った。

【0109】次に、反応溶液をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥したところ、39gの白色重合体を得られた。得られた重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMRの結果より、3,4-ジtert-ブトキシシチレン50%、4-tert-ブトキシシチレン50%からなるランダム共重合体であること、そして、膜浸透圧法により重量平均分子量が $1.8 \times 10^4 \text{ g/mol}$ であることがわかった。更に、GPC溶出曲線より分子量分布の点で非常に単分散性 ( $M_w/M_n = 1.15$ ) の高い重合体であることが確認できた。

【0110】上記3,4-ジtert-ブトキシシチレンと4-tert-ブトキシシチレンとのランダム共重合体20gをアセトン300mlに溶解し、 $60^{\circ}\text{C}$ で少量の濃塩酸を加えて6時間攪拌後、水に注ぎポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、16gのポリマーが得られた。得られたポリマーの重量平均分子量は $1.3 \times 10^4 \text{ g/mol}$ であった。GPC溶出曲線は図2に示す通りであり、非常に単分散性の高い重合体であることが確認された。

【0111】また、 $^1\text{H}$ -NMRからtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから、得られたポリマーが分子量分布の狭い3,4-ジヒドロキシシチレンと4-ヒドロキシシチレンとの共重合体であることが確認された。

【0112】上記3,4-ジヒドロキシシチレンと4-ヒドロキシシチレンとのランダム共重合体50gをテトラヒドロフラン500mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、 $20^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながらエチルビニルエーテル27gを添加した。1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水10Lにこの中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、 $^{13}\text{C}$ -NMRから3,4-ジヒドロキシシチレンと4-ヒドロキシシチレンとのランダム共重合体の水酸基の水素原子が24%エトキシエチル化されたことが確認された。

【0113】更に、得られた部分エトキシエチル化3,4-ジヒドロキシシチレンと4-ヒドロキシシチレンとのランダム共重合体50gをピリジン500mlに溶解させ、 $45^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル8gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液

を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン50mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーはPolym15で示される構造を有し、 $^1\text{H}$ -NMRから3,4-ジヒドロキシシチレンと4-ヒドロキシシチレンとのランダム共重合体の水酸基の水素原子のエトキシエチル化率は24%、tert-BOC化率は11%であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は表1に示す通りであった。

【0114】〔合成例16~22〕下記に示すような種類のモノマーを使用する以外は合成例14又は合成例15と同様の方法により、Polym16~22を得た。

#### 合成例16

3,4-ジエトキシエトキシシチレン

3,4-ジヒドロキシシチレン

#### 合成例17

2,3,4-トリtert-ブトキシカルボニルオキシシチレン

2,3,4-トリヒドロキシシチレン

#### 合成例18

3,4-ジtert-ブトキシカルボニルメチルオキシシチレン

3,4-ジヒドロキシシチレン

#### 合成例19

3,4-ジtert-ブトキシカルボニルオキシシチレン

3,4-ジヒドロキシシチレン

4-ヒドロキシシチレン

4-エトキシエトキシシチレン

#### 合成例20

3,4-ジtert-ブトキシカルボニルオキシシチレン

3,4-ジヒドロキシシチレン

3,4-エトキシエトキシシチレン

#### 合成例21

3,4-ジtert-ブトキシカルボニルメチルオキシシチレン

3,4-ジヒドロキシシチレン

3,4-ジエトキシプロポキシシチレン

#### 合成例22

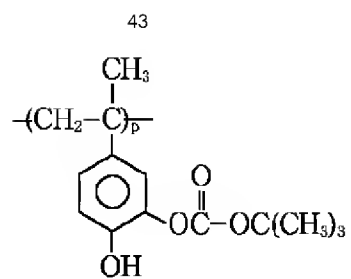
3,4-ジtert-ブトキシカルボニルオキシシチレン

3,4-ジヒドロキシシチレン

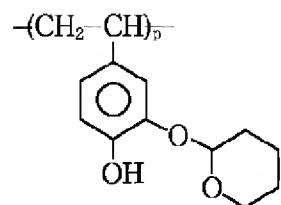
3,4-ジn-ブトキシエトキシシチレン

【0115】

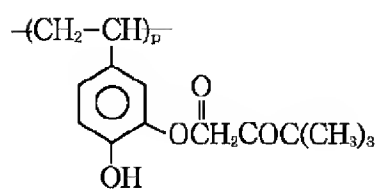
【化26】



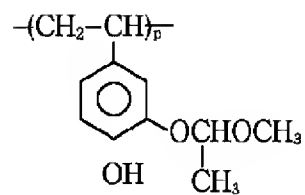
(Polym1)



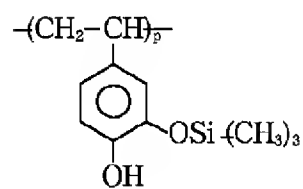
(Polym2)



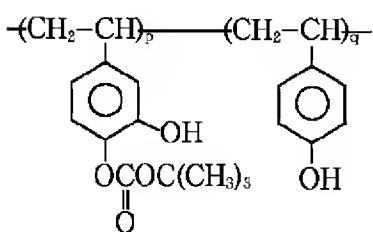
(Polym3)



(Polym4)



(Polym5)



(Polym6)

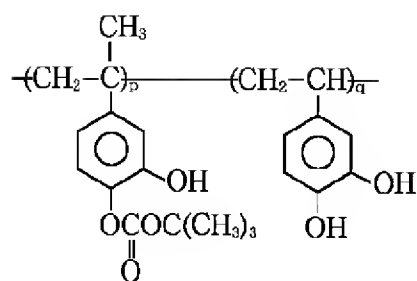
【 0 1 1 6 】

40 【 化 2 7 】

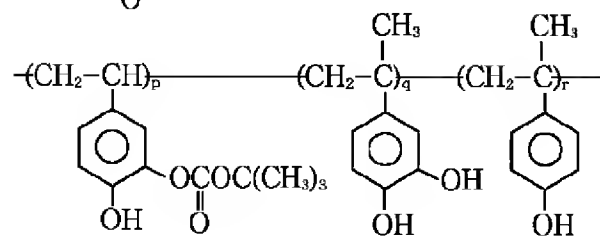


45

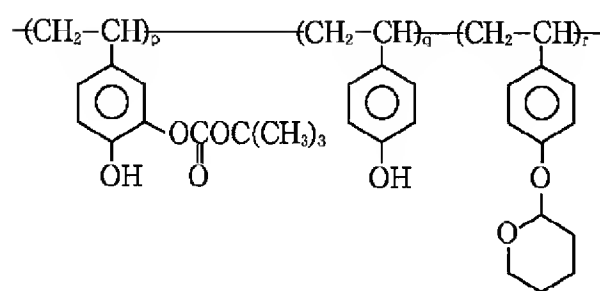
46



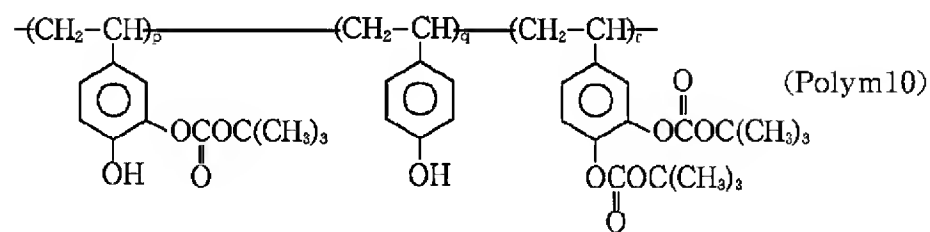
(Polym7)



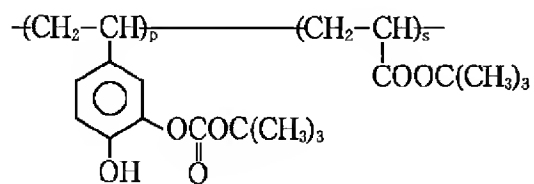
(Polym8)



(Polym9)



(Polym10)



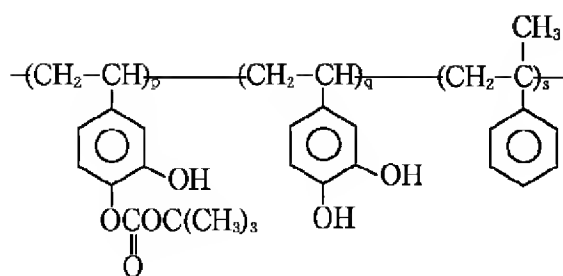
(Polym11)

【0117】

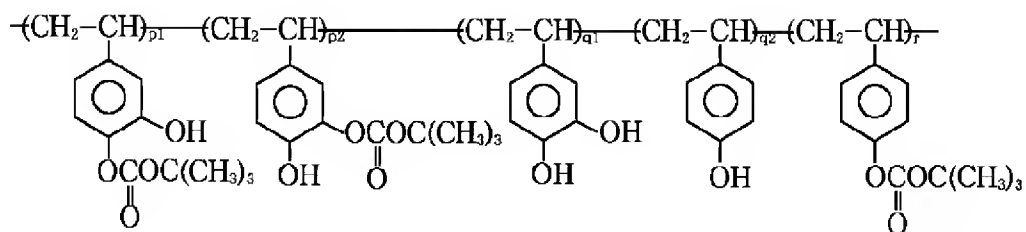
【化28】

47

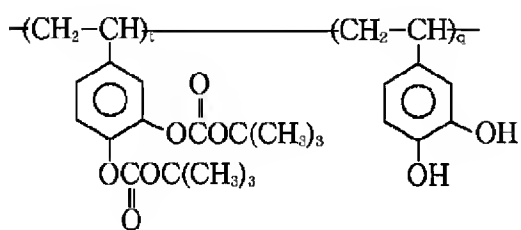
48



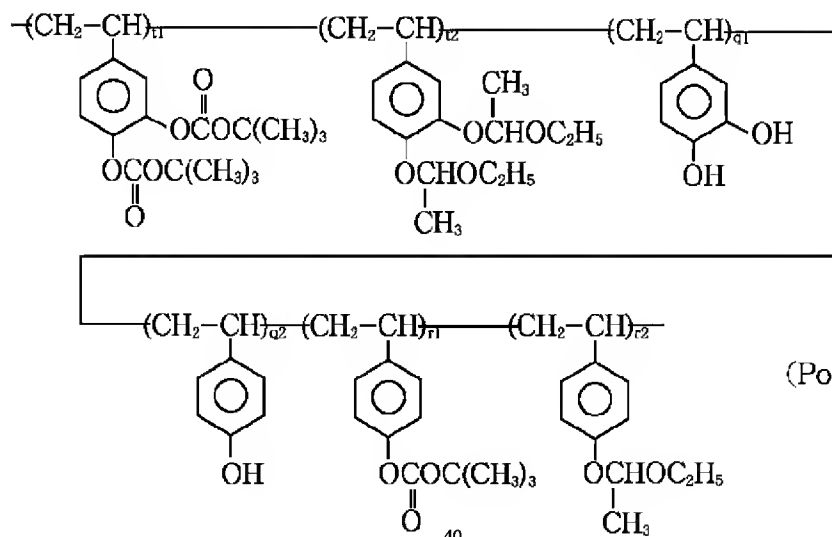
(Polym12)



(Polym13)



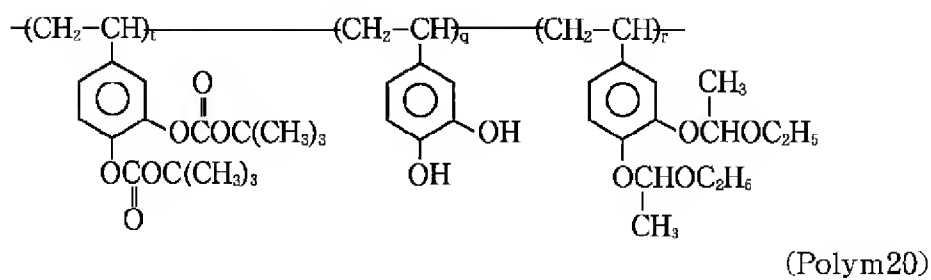
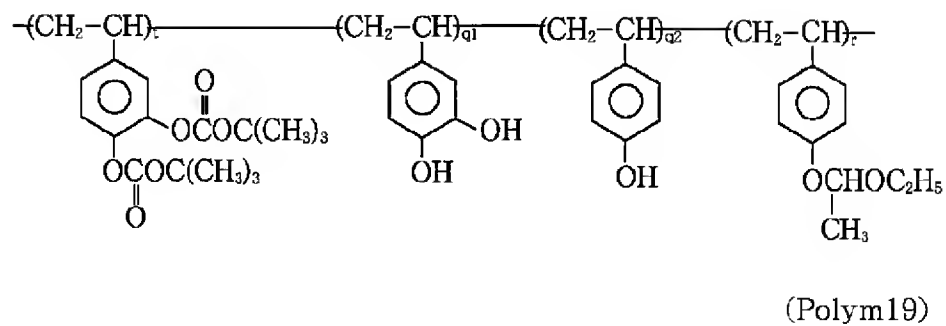
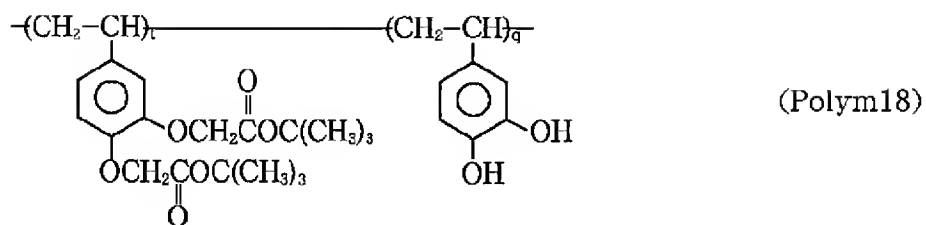
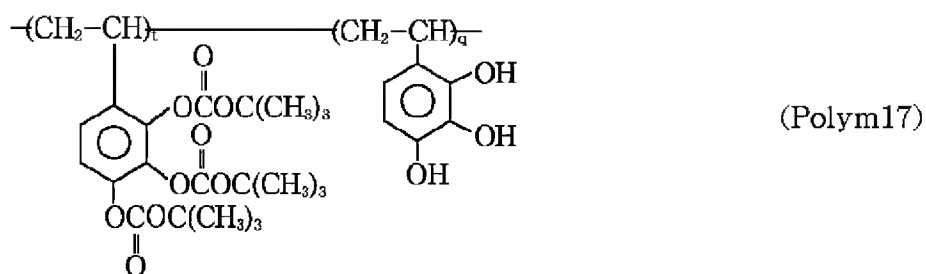
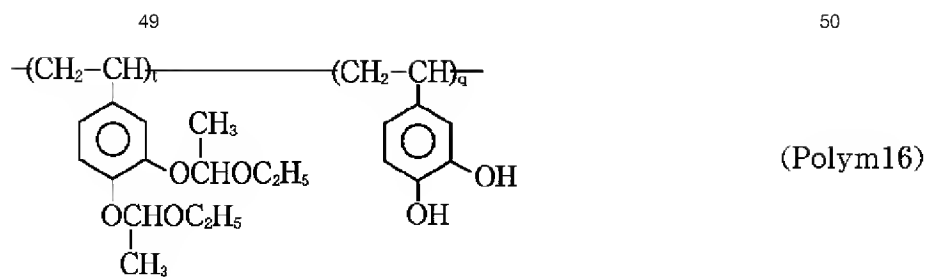
(Polym14)



(Polym15)

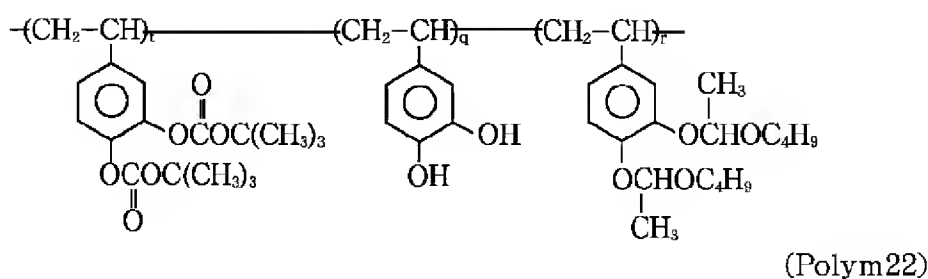
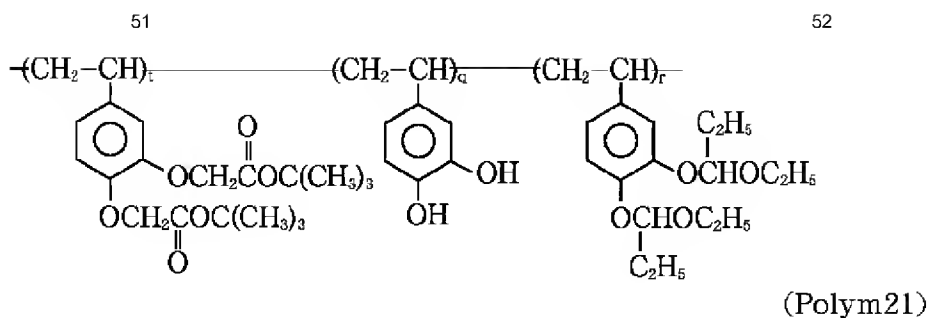
【0118】

【化29】



【0119】

【化30】



【0120】

【表1】

合成例	組 成 比					重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
	p	t	q	r	s		
1 Polym1	1.0					13,400	1.78
2 Polym2	1.0					14,000	2.25
3 Polym3	1.0					15,000	2.00
4 Polym4	1.0					12,000	1.85
5 Polym5	1.0					12,000	1.65
6 Polym6	1.0					14,500	1.85
7 Polym7	0.2		0.8			14,000	2.18
8 Polym8	0.2		0.5	0.3		14,000	1.85
9 Polym9	0.1		0.8	0.1		12,000	1.60
10 Polym10	0.1		0.8	0.1		11,000	1.80
11 Polym11	0.5				0.5	14,000	2.25
12 Polym12	0.2		0.75		0.05	12,000	1.80
13 Polym13	0.05 0.1		0.6 0.2	0.05		14,000	1.90
14 Polym14		0.2	0.8			13,000	1.15
15 Polym15		0.055 0.12	0.325 0.325	0.055 0.12		13,000	1.15
16 Polym16		0.3	0.7			12,000	1.10
17 Polym17		0.2	0.8			14,000	1.15
18 Polym18		0.23	0.77			13,000	1.10
19 Polym19		0.07	0.5 0.13	0.3		14,000	1.15
20 Polym20		0.1	0.7	0.2		13,000	1.10
21 Polym21		0.1	0.8	0.1		14,000	1.15
22 Polym22		0.1	0.8	0.1		14,000	1.10

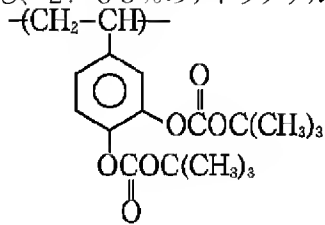
【0121】〔実施例、比較例〕上記合成例で得られたポリマー1 (Polym1) からポリマー22 (Polym22) をベース樹脂として使用し、下記式 (PAG1) から (PAG10) で示される酸発生剤と下記式

(DRR1) から (DRR14) 及び (DRR1') から (DRR8') で示される溶解制御剤を表2に示す組成でジエチレングリコールジメチルエーテル (DGLM) 又は1-エトキシ-2-プロパノール (EIP

A)、メチル-2-n-アミルケトン(MAK)、プロピレングリコールモノメチルアセテート(PGMM A)、プロピレングリコールモノエチルアセテート(PGMEA)又は乳酸エチル(EL)/ブチルアセテート(BA)に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物0.2 μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0122】また、比較のため、表5に示すように下記示性式(Polym23)で示されるポリマーをベース樹脂として使用して上記と同様にレジスト液を調製した。

【0123】得られたレジスト液をシリコンウェハー上へスピンコーティングし、0.8 μmの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウェハーをホットプレートを用いて100℃で120秒間バークした。これをエキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-2005EX8A, NA=0.5)を用いて露光し、90℃で60秒間バークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニ



(Mw = 13,400、Mw/Mn = 2.2)

【0126】

ウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2～4に示す。

評価方法: まず、感度(Eth)を求めた。次に0.35 μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、0.25 μmラインアンドスペースの凹凸(エッジラフネス)を走査型電子顕微鏡にて測定した。

【0124】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト材料は、良好な感度、高い解像力を有すること、またパターン形状が良好で寸法制御性に優れ、プラズマエッチング耐性、レジストパターンの耐熱性にも優れていることが確認された。

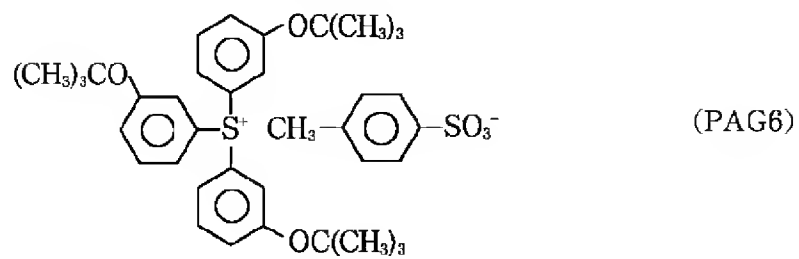
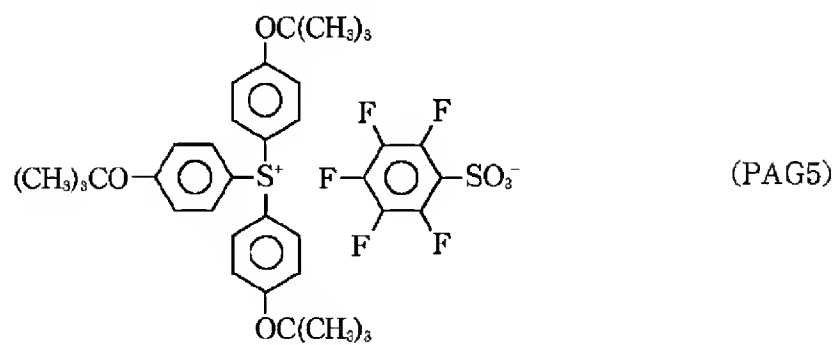
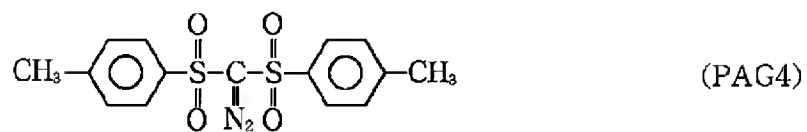
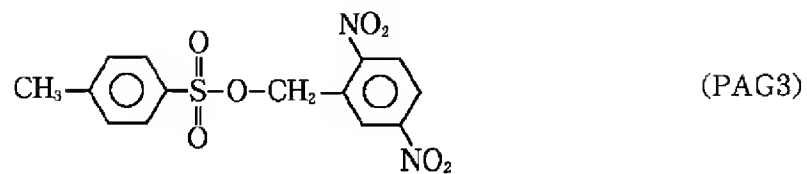
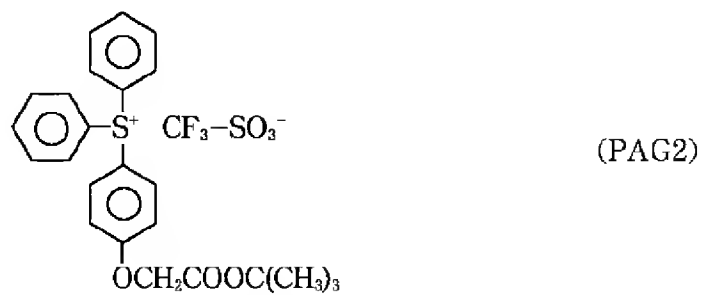
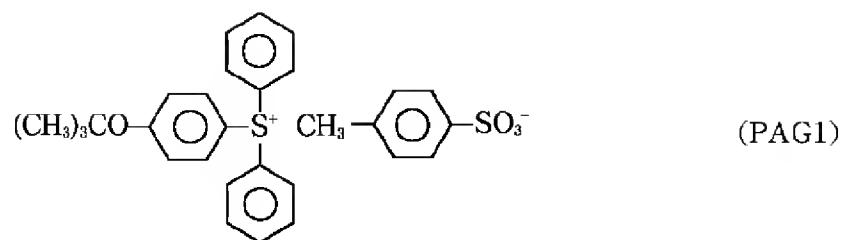
【0125】

【化31】

(Polym23)

【化32】

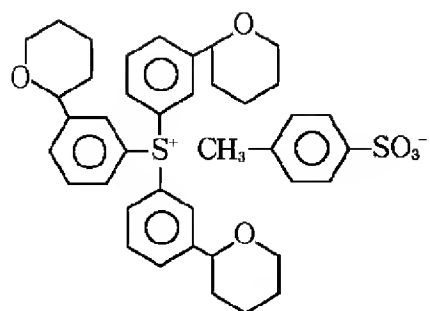
56



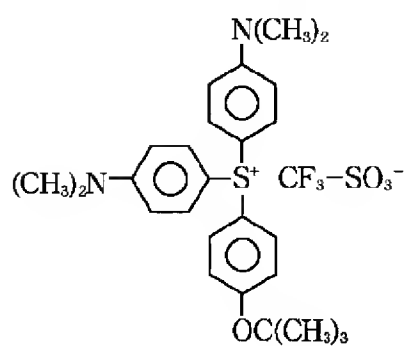
【0 1 2 7】

【化3 3】

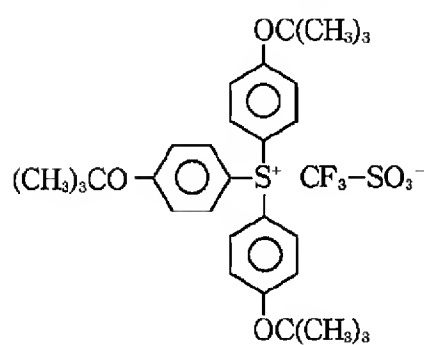
57



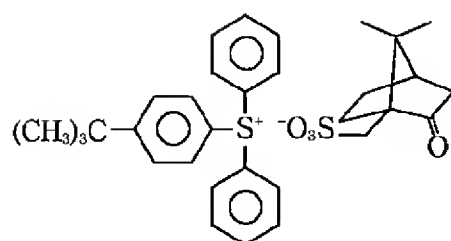
(PAG7)



(PAG8)

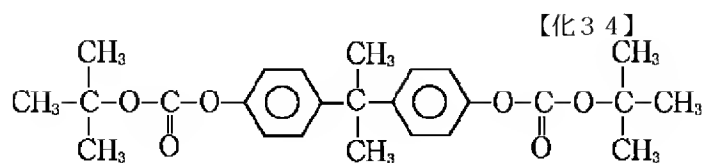


(PAG9)

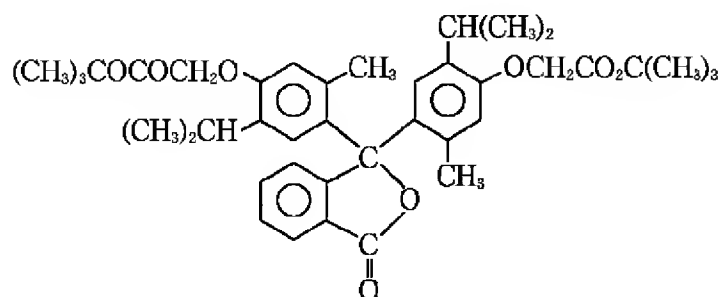


(PAG10)

【 0 1 2 8 】



(DRR1)

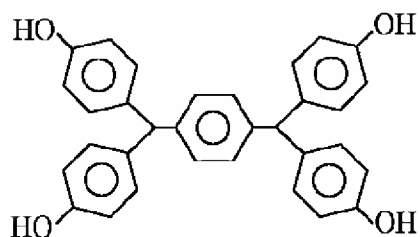
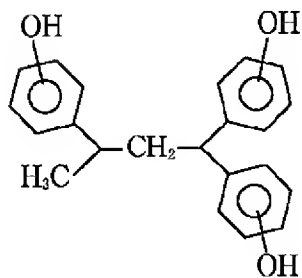
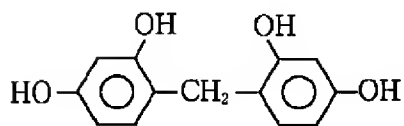
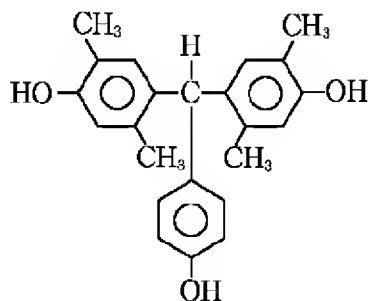
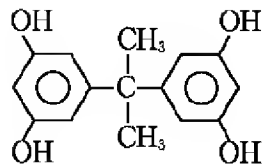
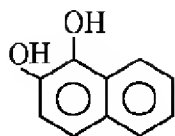


(DRR2)

59

60

【0129】



【0130】

【化35】

(DRR3)

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

(DRR4)

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率75%

(DRR5)

酸不安定基：

tert-ブチル基

平均置換率33%

(DRR6)

酸不安定基：

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

(DRR7)

酸不安定基：

テトラヒドロピラニル基

平均置換率66%

(DRR8)

酸不安定基：

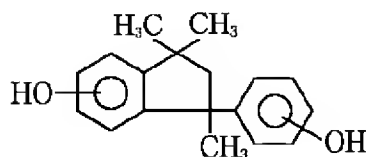
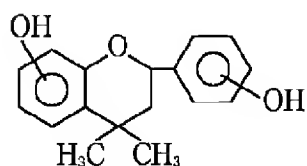
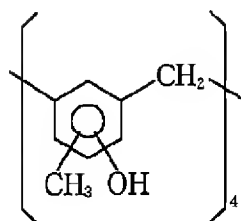
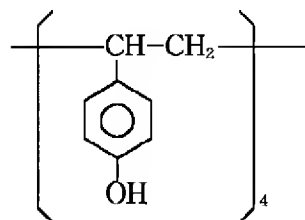
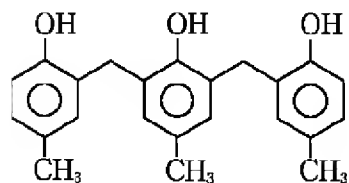
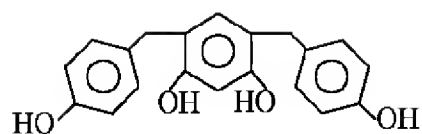
tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率50%

【化36】



61



【0131】

62

(DRR9)

酸不安定基：  
エトキシエチル基  
平均置換率 50%

(DRR10)

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率 33%

(DRR11)

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率 50%

(DRR12)

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率 50%

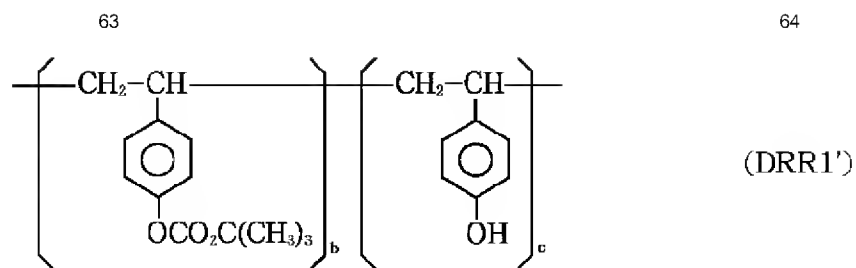
(DRR13)

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率 50%

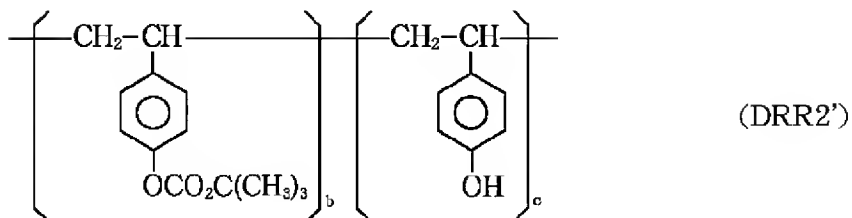
(DRR14)

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率 50%

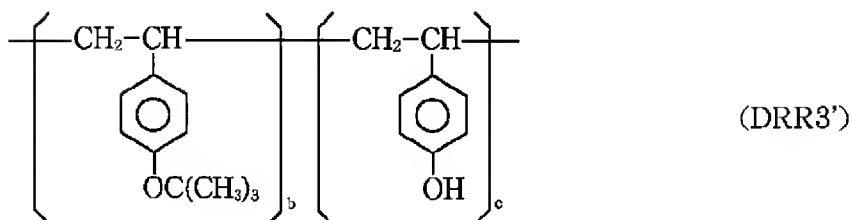
【化37】



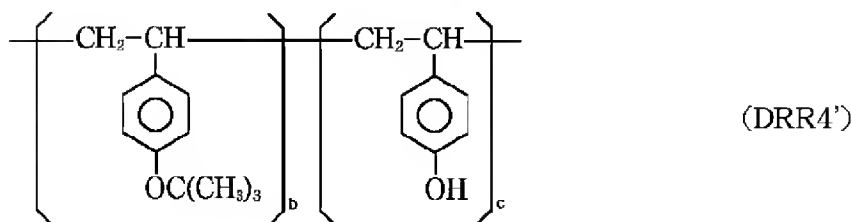
$b/(b+c)=0.2$   
重量平均分子量 2,500



$b/(b+c)=0.05$   
重量平均分子量 3,000



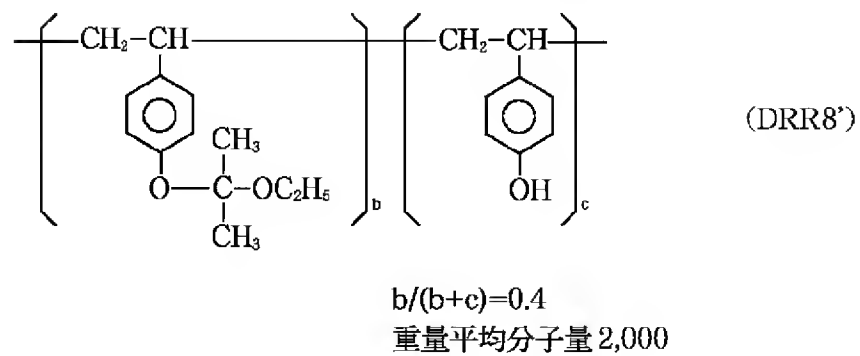
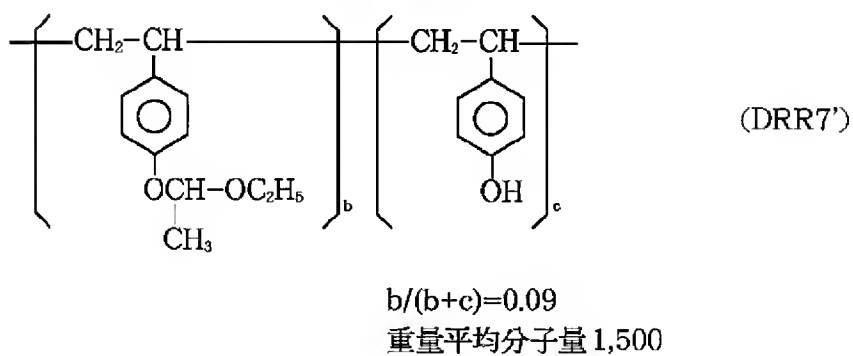
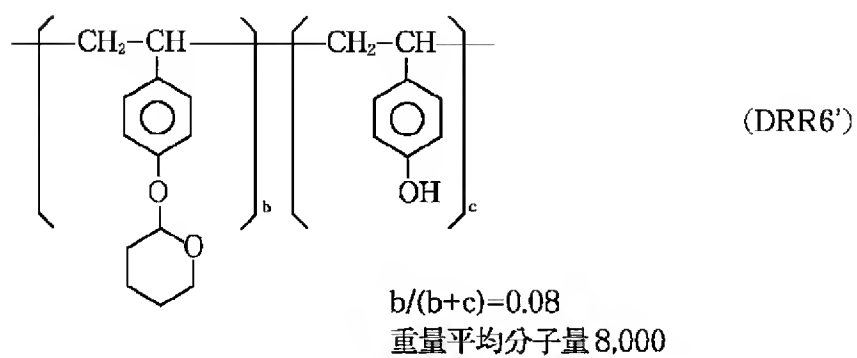
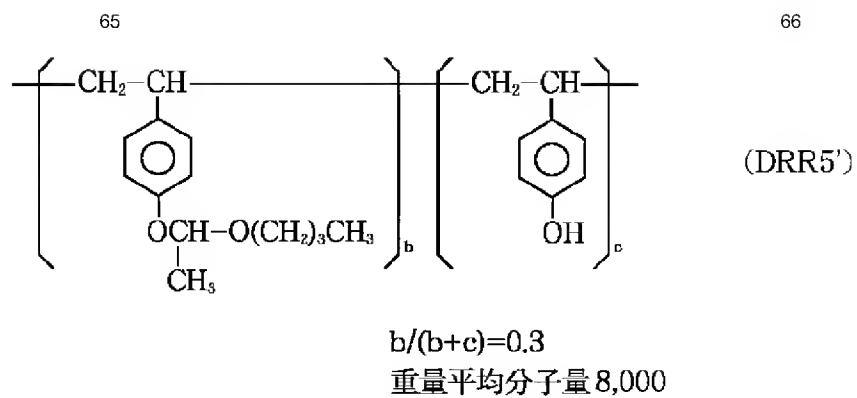
$b/(b+c)=0.02$   
重量平均分子量 2,500



$b/(b+c)=0.05$   
重量平均分子量 3,000

【0 1 3 2】

【化 3 8】



【0133】

【表2】

実施例	レジスト材料 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					感 度 :Eop (mJ/	解像度 ( $\mu$ m)	エッジラ フネス (nm)
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性 化合物	溶 媒			
1	Polym1 (80)	PAG1 (3)	—	—	DGLM (300)	10	0.28	13
2	Polym2 (80)	PAG2 (3)	—	—	DGLM (300)	28	0.30	15
3	Polym3 (80)	PAG3 (4)	—	—	DGLM (300)	24	0.28	16
4	Polym4 (80)	PAG4 (3)	—	—	DGLM (300)	30	0.30	15
5	Polym5 (80)	PAG5 (4)	—	—	DGLM (300)	18	0.28	15
6	Polym6 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (14)	—	DGLM (300)	9	0.28	13
7	Polym7 (80)	PAG2 (3)	DRR1 (14)	—	DGLM (300)	30	0.28	12
8	Polym8 (80)	PAG2 (4)	DRR1 (14)	—	EIPA (300)	8	0.28	11
9	Polym9 (80)	PAG2 (3)	DRR2 (14)	—	DGLM (300)	15	0.28	13
10	Polym10 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (14)	—	DGLM (300)	25	0.26	12
11	Polym11 (80)	PAG6 (3)	—	—	MAK (300)	23	0.28	12
12	Polym12 (80)	PAG7 (3)	DRR1 (14)	—	DGLM (300)	19	0.24	15
13	Polym13 (80)	PAG8 (3)	DRR1 (14)	—	DGLM (300)	10	0.22	11
14	Polym14 (80)	PAG9 (3)	DRR2 (14)	—	DGLM (300)	30	0.22	12
15	Polym15 (80)	PAG10 (3)	DRR2 (14)	—	DGLM (300)	25	0.22	11
16	Polym16 (80)	PAG1 (3)	—	—	PGMEA (300)	15	0.22	10
17	Polym17 (80)	PAG4 (3)	DRR1' (4)	—	PGMEA (300)	10	0.22	12
18	Polym18 (80)	PAG3 (3)	—	—	PGMEA (300)	13	0.22	12
19	Polym19 (80)	PAG1 (3)	DRR5' (4)	—	PGMEA (300)	20	0.22	11
20	Polym20 (80)	PAG1 (3)	—	—	PGMEA (300)	10	0.22	14
21	Polym21 (80)	PAG4 (3)	DRR7' (4)	—	PGMEA (300)	14	0.22	10
22	Polym22 (80)	PAG1 (3)	—	—	PGMEA (300)	10	0.22	12

【0134】

【表3】

実施例	レジスト材料 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					感 度 :Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	エッジ ラフネ ス (nm)
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性 化合物	溶 媒			
23	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (4)	—	—	PGMEA (300)	13	0.24
24	Polym16 (80)	PAG2 (4)	DRR1 (16)	DRR2' (4)	—	PGMEA (300)	20	0.24
25	Polym16 (80)	PAG4 (4)	DRR3 (4)	—	—	PGMEA (300)	15	0.24
26	Polym14 (80)	PAG1 (4)	DRR4 (4)	—	—	PGMEA (300)	10	0.22
27	Polym14 (80)	PAG2 (4)	DRR5 (4)	—	—	PGMEA (300)	5	0.22
28	Polym14 (80)	PAG3 (4)	DRR6 (4)	—	—	DGLM (300)	15	0.22
29	Polym15 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR7' (4)	—	EL/BA (300)	20	0.22
30	Polym19 (80)	PAG2 (4)	DRR3 (16)	DRR8' (4)	—	PGMEA (300)	15	0.22
31	Polym19 (80)	PAG3 (4)	DRR4 (4)	DRR1' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22
32	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR5 (16)	DRR2' (4)	—	DGLM (300)	10	0.22
33	Polym18 (80)	PAG3 (4)	DRR11 (16)	DRR3' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22
34	Polym20 (80)	PAG1 (4)	DRR6 (16)	DRR4' (4)	—	DGLM (300)	10	0.22
35	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR7 (16)	DRR5' (4)	—	DGLM (300)	8	0.22
36	Polym20 (80)	PAG2 (4)	DRR8 (16)	DRR6' (4)	—	DGLM (300)	15	0.22
37	Polym16 (80)	PAG4 (4)	DRR9 (16)	DRR7' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22
38	Polym16 (80)	PAG5 (4)	DRR10 (16)	DRR8' (4)	—	DGLM (300)	30	0.22
39	Polym16 (80)	PAG1 (3.5) PAG8 (0.5)	DRR12 (16)	DRR8' (4)	—	DGLM (300)	20	0.22
40	Polym19 (80)	PAG3 (4)	DRR13 (16)	DRR1' (4)	—	DGLM (300)	15	0.22
41	Polym19 (80)	PAG4 (4)	DRR14 (16)	DRR2' (4)	—	PGMMA (300)	20	0.22
42	Polym19 (80)	PAG2 (4)	DRR1 (16) DRR12 (4)	DRR3' (4)	—	PGMMA (300)	25	0.22

【0135】

【表4】

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感 度 :E <sub>0p</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	エッジ ラフネ ス (nm)	
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤		塩基性化合物				溶 媒
43	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR7 (4)	—	テトラエチレンジアミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	8
44	Polym16 (80)	PAG7 (4)	DRR2 (16)	DRR7* (4)	ジメチルエチレンジアミン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	8
45	Polym16 (80)	PAG1 (3.5) PAG8 (0.5)	DRR12 (16)	DRR8* (4)	テトラメチルエチレンジアミン (0.2)	PGMEA (300)	25	0.22	8
46	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR4 (16)	DRR8* (4)	メチルエチレンプロピルアミン (0.2)	PGMEA (300)	30	0.22	6
47	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR7* (4)	アニリン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	8
48	Polym16 (80)	PAG4 (4)	DRR13 (16)	DRR7* (4)	ピペリジン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	8
49	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR3* (4)	N-メチルピロリドン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	8
50	Polym22 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (16) DRR12 (4)	DRR3* (4)	プリン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	8
51	Polym19 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR7* (4)	アラニン (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
52	Polym19 (80)	PAG1 (4)	DRR9 (16)	DRR7* (4)	ピリジンスルホン酸 (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
53	Polym21 (80)	PAG4 (4)	DRR9 (16)	DRR7* (4)	2-ヒドロキシピリジン (0.2)	PGMEA (300)	15	0.20	6
54	Polym21 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR1* (4)	2-アミノ-p-クレゾール (0.2)	PGMEA (300)	20	0.22	6
55	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR1 (4)	—	トリエタノールアミン	PGMEA (300)	10	0.20	6
56	Polym16 (80)	PAG1 (4)	DRR2 (16)	DRR8 (4)	N,N-ジメチルアセトアミド (0.2)	PGMEA (300)	15	0.22	6

【0136】

30 【表5】

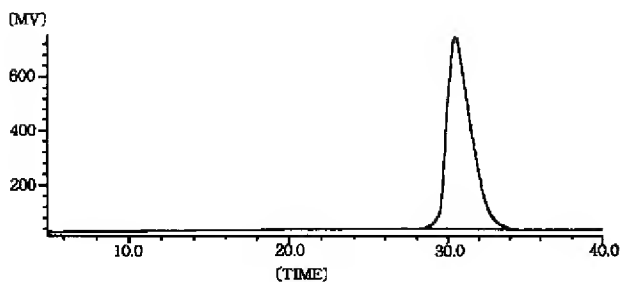
比較例	レジスト材料 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]				感 度 :E <sub>0p</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	解 像 度 (μm)
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	溶 媒		
1	Polym23 (80)	PAG1 (3)	DRR1 (14)	DGLM (300)	25	0.45
2	Polym23 (80)	PAG2 (3)	DRR1 (14)	DGLM (300)	45	0.50

【図面の簡単な説明】

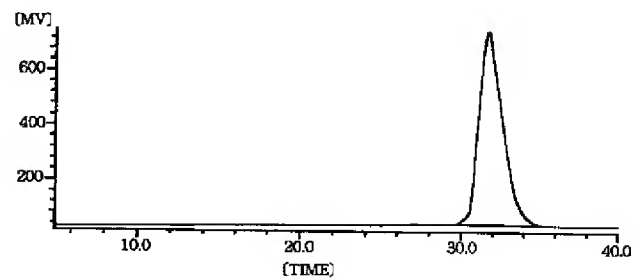
【図1】 合成例14で得られた高分子物質のGPC溶出曲線を示すグラフである。

【図2】 合成例15で得られた高分子物質GPC溶出曲線を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内